

04.10.2004

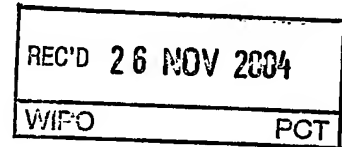
日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 4月 9日

出願番号
Application Number: 特願2004-114873
[ST. 10/C]: [JP2004-114873]



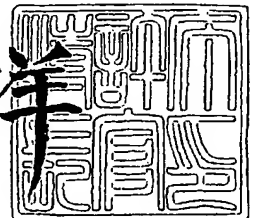
出願人
Applicant(s): 内山 幸助

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋



出証番号 出証特2004-3102473

【書類名】 特許願
【整理番号】 P044000089
【提出日】 平成16年 4月 9日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 京都府長岡京市神足下八ノ坪 3 3 - 1
 【氏名】 内山 幸助
【特許出願人】
 【識別番号】 303054157
 【氏名又は名称】 内山 幸助
【代理人】
 【識別番号】 100068032
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 武石 靖彦
【選任した代理人】
 【識別番号】 100080333
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 村田 紀子
 【電話番号】 (075)241-0880
 【連絡先】 担当
【選任した代理人】
 【識別番号】 100115222
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 徳岡 修二
【選任した代理人】
 【識別番号】 100124796
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 重本 博充
【選任した代理人】
 【識別番号】 100125586
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大角 菜穂子
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 039273
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0314577

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

(A) ポリエチレンテレフタレートと、(B) 炭素数 1 ～ 4 の脂肪族ジアルコールと脂肪族ジカルボン酸及び／又はヒドロキシジカルボン酸、又はそれらの重合体、を分岐剤の存在下で反応させて得た分岐ポリエステルコポリマー成形品であって、融点ピーク温度が 120℃から 190℃であるポリエステル成型品。

【請求項 2】

(A) 成分 100 重量部に対して (B) 成分が 5 ～ 50 重量部混合使用されている請求項 1 ポリエステル成形品。

【請求項 3】

前記成形品が発泡倍率 4 ～ 50 倍であるガス発泡体である請求項 1 又は 2 のポリエステル成形品。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリエステル成形品

【技術分野】

【0001】

本発明は、回収ポリエチレンテレフタレートから製造できるポリエステル成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレンテレフタレート（以下「PET」と略記する）はペットボトルなどの容器を主体とする成形品として、日本国内で既に年間約40万トンが消費され、容器リサイクル法に基づき回収が進められている。自治体などにより回収されたペットボトルは粉碎、洗浄されフレークとして流通しており、このフレークは射出成形機により、成形されたり、押し出し機によりシート成形され卵パックなどに成形され、再使用されている。また、フレークの一部はメタノールによるメタノリシスでジメチルテレフタレートとして回収され、再度重合されて再使用されている。

【0003】

最も簡便な再使用法は射出成形品と押し出し成形品による発泡体であるが、PETの特徴が高純度であり、融点がシャープなため、射出成形品の際に取り扱いにくく、脆い欠点があり、発泡体では発泡倍率が低いと言う欠点がある。回収ポリエステルを使用する方法ではないが、成形時の取り扱い上の欠点を解消する方法として共重合することにより実質的に低融点化し、ブロードな融点をPETに付与する方法が特許文献1に提案されている。

【0004】

射出成形性や押し出し加工性および成形品の脆性を向上するために回収ポリエステル100重量部あたり、ラクトン重合体0.5～20重量部、エポキシ化ジエン系ブロック共重合体0.5～30重量部、及び必要に応じてポリオレフィン樹脂0.5～30重量部を配合する提案が特許文献2に記載されている。しかし、ポリオレフィン元より、エポキシ化ジエン系ブロック共重合体などの縮重合体でない付加重合体を使用すると再度回収する場合の再使用に特殊な分別が必要となり、回収作業上好ましくない。

【0005】

また、熔融粘度が小さいと発泡ガス抜けが早いため、PETの熔融粘度を上げる手段として無水ピロメリット酸などの酸二無水物と周期律表の第1族、第2族又は第3族の金属の化合物を添加して分岐したPETの発泡体の製造法が特許文献3に記載されている。しかし、この提案ではPETの融解挙動が大きく変わらず、温度により熔融粘度が大きく変化する欠点があった。

【特許文献1】特開2000-351117号公報

【特許文献2】PCT/JPO1/06823号公報

【特許文献3】特開平8-151470号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、回収PETによる成形品、耐衝撃性に優れた射出成形品、押し出し成形品および発泡倍率の大きい押し出し発泡成形品を再使用容易な状態で廉価に提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明では、ポリエステル成形品を、(A)ポリエチレンテレフタレートと、(B)炭素数1～4の脂肪族ジアルコールと脂肪族ジカルボン酸及び／又はヒドロキシジカルボン酸、又はそれらの重合体、を分岐剤の存在下で反応させて得た分岐ポリエステルコポリマー成形品であって、融点ピーク温度が120℃から190℃であるものとすることにより

、上記課題を解決した。

【0008】

成形品は、射出成形品、押出成形品および押し出し発泡体のいずれでもよく、(B)成分の使用は、PETを適度に低融点化して、作業性よく、廉価に品質のよい成形品を得るためのものであり、(B)成分はそれぞれモノマーの形で使用されても、ポリブチレンアジペートやポリブチレンアジペートテレフタレートなどというようにポリマーの形で使用されてもよく、いずれにしても分岐剤の存在下で、PETの少なくとも一部と共重合され、分岐ポリエステルコポリマーとして成形品とされるのがよい。

【0009】

なお、(A)成分と(B)成分の割合は特に限定されないが、(A)成分100重量部に対して(B)成分が5～50重量部、特に10～40重量部程度であるのが好ましい。

【0010】

また、本発明の成形品が発泡体である場合、発泡倍率が4から50倍であるガス発泡体であるのがよい。

【発明の効果】

【0011】

本発明の成形品は、主原料PETとして回収ペットボトルから製造されるフレークを使用することができ、また、ゴムなどの異成分を含有しないため本発明の成形品のリサイクルも同様にして容易である。更に本発明品の射出成形品は耐衝撃性に優れ、また発泡体として、ガス発泡で、発泡倍率が非常に大きい製品の提供をも可能とする。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

主原料PETの適当なIV値(極限粘度)は成形方法により異なる。回収PETフレークの一般的なIV値は0.6から0.8である。射出成形では流動性が良い方が好ましく、IV値は小さい方がよい。一方、発泡体では粘度が大きい方ほどガス抜けが小さく、IV値は大きい方が好ましい。

【0013】

PETの融点は250から260℃でシャープな融解曲線を示し、熔融粘度が温度により大きく変化する。このような熔融粘度に敏感なポリマーは複雑な金型内でのポリマーの流動性にとり不適である。また、PET発泡体においては低温押し出しができず、発泡時の粘度維持を期待しがたい欠点がある。

【0014】

本発明者は主原料PETにコポリマーもしくはその原料モノマーと分岐剤を配合し、単軸押し出し機内において、炭酸ガス超臨界または亜臨界条件下、これらの原料を部分的分解、混合、交換を行い、再度粘度調整を行い直接成形する成形方法を見出し、本発明の完成に至った。

【0015】

(B)成分は、PETを低融点化するための成分であり、コモノマーとしては例えばエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、プロピレングリコール、ブタンジオールなどの脂肪族ジアルコールとアジピン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸、コハク酸、リンゴ酸、乳酸などのヒドロキシカルボン酸などがある。またテレフタル酸の代わりにイソフタル酸を用いることもある。これらは、ポリマーの形態で供給されても良いことは前述した通りである。

【0016】

低融点化するためのコモノマーの配合量はPETからの低下温度差、コモノマーの種類と量、組み合わせおよび重合度などにより異なり、また反応条件、温度、攪拌効率、押し出し機によるシェアの大きさ、滞留時間、圧力、炭酸ガス濃度、水分率などにより異なるため、一概には言えないが、適宜選定することができる。本発明に使用するコポリマーの見かけ融点ピークが120℃未満では得られる成形品の耐熱性が不足し、一般的な成形品用途に使用できない。また、見かけ融点ピークが190℃を越えると低融点化が不足し、

本発明で期待される流動性、粘度の温度依存性が大きくなり過ぎる。

【0017】

分岐剤としては例えばトリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などの多価酸や無水ピロメリット酸のような酸2無水物がある。またペンタエリスリトール、グリセロール、ソルビトールのような多価アルコールがある。成形品が食品用包装材の場合にはグリセロールまたはソルビトールなどの食品添加物としてリストアップされているものが好ましい。分岐剤の添加量は配合組成により適宜選択すべきであるが、総重量に対して0.1重量%から5重量%が好ましい。

【0018】

炭酸ガスの超臨界条件は31.8℃、7.2MPaであるが100℃以上、2MPa以上の亜臨界条件も使用することができる。炭酸ガスの超臨界または亜臨界条件下、上記の原料および分岐剤を混合、交換反応させることにより、本発明に使用するに適した分岐、粘度および溶融温度を具備するコポリマーが得られる。

【0019】

交換反応条件はPETの融点250℃以上、2MPa以上であるが、押し出し条件は成形に適した条件を選択する。即ち、射出成形の場合は比較的高温で、押し出し成形の場合は比較的低温で押し出す。発泡体の場合には見かけ融点近傍で押し出す。

【0020】

発泡成形では発泡核剤を添加することが好ましく、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、珪藻土、タルク、ベントナイト、酸性白土などの無機物がある。これらの無機物は微細粉末で、2次凝集しても1ミクロン以下のものを使用する。1ミクロンを越えると10ミクロン未満の微細発泡セル膜強度が低下するため独立気泡が得られない。極微細発泡では発泡セル膜厚が1ミクロン程度になるので好ましくは0.3ミクロン以下である。発泡核剤配合量は発泡セルの大きさに逆相関し、樹脂重量に対し0.01~2重量%である。

【0021】

発泡押し出し機とそのスクリー形状はスクリー部が原料樹脂供給部、圧縮部、炭酸ガス供給減圧部、圧縮混練部、逆流防止部、圧縮部、定量部により構成され、アダプターを経てダイスに至る構成が好ましい。

【0022】

発泡押し出し機の温度は原料樹脂供給部が樹脂溶融温度、圧縮部が樹脂溶融温度より10~20℃高く、減圧部は樹脂溶融温度、圧縮混練部からアダプターは樹脂溶融温度より20~50℃高く、ダイス出口温度は樹脂溶融温度より-30℃~10℃に設定することが好ましい。

また、発泡セル密度を大きくし、発泡倍率を向上するためにダイス前の圧力は15MPa以上が良く、好ましくは20MPa以上である。

【0023】

炭酸ガスの供給量は樹脂量の1~5重量%、発泡倍率により異なるが、発泡倍率10倍で1.5~2重量%、発泡倍率20倍で2~3重量%が目安となる。

【0024】

射出成形機は直接押し出しでなく、予めペレットに成形し使用することが好ましい。ペレット製造機とそのスクリー形状はスクリー部が原料樹脂供給部、圧縮部、炭酸ガス供給減圧部、圧縮混練部、逆流防止部、減圧部、圧縮部、定量部により構成され、アダプターを経てダイスに至る構成が好ましい。射出成形の場合は炭酸ガスが若干ペレットに残る方が物性を損なわず流動性が向上し、好ましい。

【0025】

本発明は射出成形品、発泡体に一般的に使用される耐熱または耐光安定剤、着色剤、抗菌剤などの添加剤を使用することを妨げるものではない。また、多層構造とし、回収PET原料使用部を内層に限定することにより、食品が直接接触することのないように安全性に配慮することができる。

【0026】

本発明で融点の測定は走査型示差熱量分析計(DSC)により窒素置換中、20℃/分で測定した。IV値の測定はTHF溶液で測定した。

【実施例1】

【0027】

主原料に回収ペットボトルから製造したPETフレーク、IV値0.73を100重量部、分岐剤にピロメリット酸2無水物粉末1重量部、発泡核剤に粒径0.3から0.4ミクロンの酸化チタン粉末1重量部、低融点化のためポリブチレンアジペートペレット、IV値0.12を30重量部とを回転式ブレンダーによりドライブレンドした。次に80℃で24時間真空乾燥、水分量を100ppm以下にコントロールし、窒素パージしながら、アルミ袋に保管し、製造時、窒素パージされた原料供給部から定量的に供給した。

【0028】

発泡押し出し機とそのスクリュウ形状はスクリュウ部が直径50mm、原料樹脂供給部、第1圧縮部、炭酸ガス供給減圧部、圧縮混練部、逆流防止部、第2圧縮部、定量部により構成され、アダプターを経てスリット幅0.4mm、長さ1mのダイスから押し出すTダイ方式を使用した。第1圧縮部260℃、炭酸ガス供給部240℃、圧縮混練部250℃、逆流防止部200℃、第2圧縮部180℃、定量部、アダプター150℃、ダイス前圧力18MPa、ダイス部130℃に設定した。炭酸ガスを樹脂総量に対し3重量%加圧供給した。炭酸ガス超臨界下、エステル交換反応後、押し出された発泡シートをチルドローラーにより冷却後、80℃に再加温し、発泡倍率を増加しつつ、ローラーにより厚さコントロールを行い、厚さ10mm、発泡倍率25倍の発泡シートに成形し、本発明のポリエチレン・ブチレン・アジペート・テレフタレート分岐コポリマーを含有する発泡体を巻き取った。

【0029】

製造した本発明の発泡体から切片を切り取り、光学顕微鏡写真撮影を行い、単位体積あたりの気泡数を測定した。また、水柱1mの耐水試験を行い、水漏れがないことから本発明の発泡体は独立気泡が形成されていることを確認した。発泡体のDSC測定結果、融点ピークは146℃であった。本発明の発泡体を厚生省告示第370号に準じ、器具及び容器包装規格溶出試験を行い過マンガン酸カリウム消費量を測定した結果、規定値以下で食品容器として安全性が確認された。

【実施例2】

【0030】

分岐剤をソルビトールに変更した以外は、実施例1と同様の方法で、本発明の発泡体を製造した。製造した本発明の発泡体から切片を切り取り、光学顕微鏡写真撮影を行い、単位体積あたりの気泡数を測定した。発泡体のDSC測定結果、融点ピークは153℃であった。本発明の発泡体を厚生省告示第370号に準じ、器具及び容器包装規格溶出試験を行い過マンガン酸カリウム消費量を測定した結果、規定値以下で食品容器として安全性が確認された。

【0031】

比較例1として、分岐剤を添加しないで、上記方法を実施した結果、低融点化は達成されたが、見かけ粘度が不足し、炭酸ガスのガス抜けが著しく十分な発泡倍率の発泡体が得られなかった。

【実施例3】

【0032】

実施例1と同様にして主原料に回収ペットボトルから製造したPETフレーク、IV値0.73を100重量部、分岐剤にピロメリット酸2無水物粉末0.5重量部、結晶化核剤に粒径0.1から0.2ミクロンのタルク粉末0.5重量部、低融点化のためポリブチレンアジペートペレット、IV値0.12を20重量部とを回転式ブレンダーによりドライブレンドした。次に80℃で24時間真空乾燥、水分量を100ppm以下にコントロールし、窒素パージしながら、アルミ袋に保管し、製造時、窒素パージされた原料供給部か

ら定量的に供給した。

【0033】

混練押し出し機とそのスクリュウ形状はスクリュウ部が直径50mm、原料樹脂供給部、第1圧縮部、炭酸ガス供給減圧部、圧縮混練部、逆流防止部、減圧ベント部、第2圧縮部、定量部により構成され、アダプターを経て直径0.5mmのノズルダイスから押し出し、ドライカッターでカットするペレット方式を使用した。第1圧縮部260℃、炭酸ガス供給部240℃、圧縮混練部250℃、逆流防止部200℃、減圧ベント部150℃、第2圧縮部170℃、定量部、アダプター150℃、ダイス部150℃に設定した。炭酸ガスを樹脂総量に対し1重量%加圧供給し、炭酸ガス超臨界下、エステル交換反応したポリエチレン・ブチレン・アジペート・テレフタレート分岐コポリマー含有ペレットを製造した。

【0034】

射出成形機は一般的な50トン射出圧成形機を使用し、射出温度200℃、金型温度40℃で本発明のアイゾット衝撃強度測定用ノッチ付き試験片を製造した。試験片にはヒケなど成形上の欠点はなかった。試験片のDSC測定結果、融点ピークは171℃であった。アイゾット衝撃強度は、回収ペットボトルから製造したPETフレークのみの場合（比較例2）と比較し、120%向上した。また、射出温度が比較例の270℃から低下したため、射出サイクルを30%向上することができ、生産性が向上した。

【0035】

射出成形試験片およびそのスプルーおよびランナーを粉砕し、同様に射出成形した試験片のDSC測定結果は、融点ピークが168℃で、初回成形品と大きく変化しなかった。アイゾット衝撃強度は、比較例2の回収ペットボトルから製造したPETフレークのみを射出成形した場合に比して、107%向上し、初回成形品より若干低下したが比較例2より優れていた。

【実施例4】

【0036】

ポリエチレンアジペートを、1, 4-ジブタノールアジピン酸エステル10重量部、ポリブチレンテレフタレート10重量部、IV値0.81に変更した以外は、実施例2と同様の方法で、厚さ10mm、発泡倍率25倍の発泡シートを成形し、本発明のポリエチレン・ブチレン・アジペート・テレフタレート分岐コポリマーを含有する発泡体を製造した。

【0037】

発泡体シートの水中1mの耐水試験を行い、水漏れがないことから、本発明の発泡体は独立気泡が形成されていることを確認した。発泡体のDSC測定結果、融点ピークは135℃であった。

【実施例5】

【0038】

ポリブチレンアジペートを、1, 2-ジエタノールアジピン酸エステル10重量部、IV値0.81に変更した以外は、実施例2と同様の方法で、厚さ10mm、発泡倍率25倍の発泡シートを成形し、本発明のポリエチレン・ブチレン・アジペート・テレフタレート分岐コポリマーを含有する発泡体を製造した。

【0039】

発泡体シートの水中1mの耐水試験を行い、水漏れがないことから、本発明の発泡体は独立気泡が形成されていることを確認した。発泡体のDSC測定結果、融点ピークは126℃であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は回収PETによる成形品、耐衝撃性に優れた射出成形品、押し出し成形品および発泡倍率の大きい押し出し発泡成形品を再使用容易な方法で廉価に提供することにある。

【解決手段】 本発明では、ポリエステル成形品を、(A) ポリエチレンテレフタレートと、(B) 炭素数1～4の脂肪族ジアルコールと脂肪族ジカルボン酸及び／又はヒドロキシジカルボン酸、又はそれらの重合体、を分岐剤の存在下で反応させて得た分岐ポリエステルコポリマーで、融点ピーク温度が120℃から190℃であるものとした。この条件下では、発泡倍率4～50倍であるガス発泡体を容易に得ることができる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 1 1 4 8 7 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 3 0 5 4 1 5 7]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 9 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府長岡京市神足下八ノ坪 3 3 - 1

氏 名

内山 幸助